

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : A01N 37/44, 37/12, C08J 7/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/69264
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02798		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. März 2000 (30.03.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 21 894.3 12. Mai 1999 (12.05.99) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERSACH, Peter [DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE). OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel, D-45525 Hattingen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Patente - Marken, Bau 1042 - PB 15, D-45764 Marl (DE).			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MICROBICIDAL SURFACES BY IMMOBILIZING INHERENTLY MICROBICIDALLY ACTIVE MACROMOLECULES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MIKROBIZIDER OBERFLÄCHEN DURCH IMMOBILISIERUNG INHÄRENT MIKROBIZID WIRKSAMER MAKROMOLEKÜLE			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for providing polymer substrates with an antimicrobial coating by immobilizing antimicrobial polymers on their surface. The antimicrobial polymers can contain nitrogen groups, especially quaternary nitrogen groups or poly-ter. butylaminoethylmethacrylate. The polymer substrates that are coated according to the invention are suitable for use in the area of hygiene.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur antimikrobiellen Beschichtung von Polymersubstraten durch Immobilisierung von antimikrobiellen Polymeren auf deren Oberfläche. Die antimikrobiellen Polymere können Stickstoffgruppen, insbesondere quartäre Stickstoffgruppen oder Poly-ter. butylaminoethylmethacrylat enthalten. Erfindungsgemäß beschichtete Polymersubstrate finden insbesondere im Hygienebereich Anwendung.</p>			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Verfahren zur Herstellung mikrobizider Oberflächen durch Immobilisierung inhärent mikrobizid wirksamer Makromoleküle**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymersubstraten  
5 durch Immobilisierung von inhärent mikrobizid wirksamen Makromolekülen, insbesondere zum Zweck der mikrobiziden Ausstattung von Oberflächen.

Die Modifizierung von Kunststoffoberflächen, speziell von technisch genutzten Produkten, ist von großem wirtschaftlichen Interesse, da hierdurch vollkommen neue  
10 Verwendungsmöglichkeiten für bereits im Markt etablierte Standardkunststoffe gefunden werden können. Durch die dadurch bedingten Veränderungen der Oberfläche kommt man auf eine effiziente und ökonomische Art zu Produkten mit auf den speziellen Einsatzzweck hin optimierten Grenzflächeneigenschaften. Diese veränderten Eigenschaften können unter anderem zu hydrophilierten, schmutzabweisenden, bedruckbaren, lösemittelbeständigeren und  
15 flammhemmenden Oberflächen führen.

Einen Überblick über die vielfältigen Möglichkeiten zur Eigenschaftsveränderung synthetischer Polymere durch photoinduzierte Pfropfungen liefert Jr. J. C. Arthur in Dev. Polymer Photochem. 2 ( 1981) 39.

20 Daneben besteht häufig die Notwendigkeit, Oberflächen dahingehend zu aktivieren, daß sie im Anschluß chemische Gruppen enthalten, die als Reaktionszentren für weitere Kopplungsreaktionen zur Verfügung stehen. Beispielsweise ist die Ozonisierung einer Polymeroberfläche zur Bildung oxidierter Reaktionszentren, wie sie z. B. in US 4311573, US 4589964 oder EP 0378511 beschrieben werden, ein derartiges Verfahren.

25 Ein weiteres Verfahren, wie z.B. in EP 0574352 beschrieben, beruht auf einer Plasmavorbehandlung von Oberflächen und Zugabe von Sauerstoff zur Generierung von Hydroperoxidgruppen, die ihrerseits als Reaktionszentren für nachgeschaltete Prozesse fungieren können. Darüber hinaus ist in US 4731156 ein Plasmavorbehandlungsverfahren beschrieben, das die unmittelbare Aminofunktionalisierung von Oberflächen gestattet.

30

Alle genannten Verfahren besitzen den Nachteil, daß die Modifizierung der Oberfläche erst durch nachgeschaltete Prozeßschritte ermöglicht wird. Aus ökonomischen Überlegungen heraus

wäre eine direkte, aber nichtsdestotrotz dauerhafte Oberflächenmodifizierung in nur einem Prozeßschritt wünschenswert.

Die antimikrobielle Ausstattung von Oberflächen aller Art gewinnt, vor allem unter  
5 Berücksichtigung der in dieser Hinsicht wachsenden Verbrauchernachfrage, rapide an Bedeutung. Eine Möglichkeit zur Herstellung entsprechender Oberflächen bietet sich auf Grundlage von inhärent mikrobiziden Polymeren, die auf Polymeroberflächen gepfropft werden, und somit über einen längeren Zeitraum eine nachhaltige Wirksamkeit versprechen. Entsprechende Polymersysteme werden z.B. in den europäischen Patentanmeldungen 0 862  
10 858 und 0 862 859 näher beschrieben. Einem weiteren Einsatz entsprechender Systeme steht bis heute vor allem die Problematik einer technisch einfachen und nichtsdestotrotz dauerhaften Anbindung an zu modifizierende Oberflächen im Wege.

Eine andere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung  
15 antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die  
20 Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

Die US-PS 3 592 805 offenbart die Herstellung systemischer Fungizide, wobei perhalogenierte Acetonderivate mit Methacrylastern, wie z. B. tert.-Butylaminoethylmethacrylat, umgesetzt werden.  
25

In US-PS 4 515 910 wird der Einsatz von Polymeren aus Fluorwasserstoffsäuren von Aminomethacrylaten in der Dentalmedizin beschrieben. Der in den Polymeren gebundene Fluorwasserstoff tritt langsam aus der Polymermatrix aus und soll Wirkungen gegen Karies besitzen.  
30

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses

Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

- 5 In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymere nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige "minimale inhibitorische Konzentration" (MIK) nicht mehr erreicht wird.

10

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Polymeroberflächen durch kovalente Anbindung mikrobizider oder antimikrobieller Polymere in nur einem Prozeßschritt zu modifizieren. Es wurde gefunden, daß sich eine derartige Modifizierung durch Immobilisierung von antimikrobiellen Polymeren auf Polymersubstraten in einfacher Weise

15 durchführen läßt.

### Kurzbeschreibung der Erfindung

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur antimikrobiellen
- 20 Beschichtung von Polymersubstraten, wobei ein antimikrobielles Polymer auf einem Polymersubstrat immobilisiert wird.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann ausgeübt werden, indem zunächst das antimikrobielle bzw. mikrobizide Polymer auf einem Polymersubstrat physisorbiert und anschließend
- 25 immobilisiert wird. Die Begriffe "antimikrobiell" und "mikrobizid" sind hier als Synonym zu verstehen.

- Zur Aufbringung eignen sich die bekannten Verfahren, wie z.B. Tauchen, Spritzen, Rakeln oder Spin-Coating. Das erfindungsgemäße Verfahren macht es möglich, bekannte und bewährte
- 30 Materialien und Herstellverfahren weiterzuverwenden. Dies ist insbesondere dann interessant, wenn die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe bzw. der antimikrobiell auszurüstenden Oberflächen von hoher Bedeutung sind.

### Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine bemerkenswerte Kombination von Vorteilen auf. So erzielt man mit inhärent mikrobiziden Polymeren auf chemisch sehr verschiedenartigen Substraten dichte und gleichmäßige Beschichtungen von hervorragender Beständigkeit  
5 gegenüber Umgebungseinflüssen einschließlich von Lösemitteln und Abriebkräften sowie hoher antimikrobieller Wirksamkeit. Die zu modifizierenden Kunststoffoberflächen müssen keine bestimmte Topographie aufweisen; Objekte mit einer dreidimensionalen Struktur eignen sich ebenso gut wie glatte Flächen. Dies ist insbesondere bei der nachträglichen Modifizierung von vorgefertigten Gegenständen von Vorteil. Wird zur Immobilisierung des antimikrobiellen  
10 Polymers ein Plasmaverfahren eingesetzt, so ist die Zahl gleichzeitiger zu modifizierender Gegenstände nur durch die Größe der verwendeten Plasmakammer festgelegt, da das Plasma in der Reaktionskammer homogen auf alle Oberflächen einwirkt.

### Polymere Substrate

15 Zu den polymeren Substraten, deren Oberflächen erfindungsgemäß modifiziert werden, zählen Homo- und Copolymere, beispielsweise Polyolefine, wie Polyethylen (HDPE und LDPE), Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutadien, Polyisopren, natürliche Kautschuke und Polyethylen-co-propylen; halogenhaltige Polymere, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polychloropren und Polytetrafluorethylen; Polymere und Copolymere aus vinylaromatischen  
20 Monomeren, wie Polystyrol, Polyvinyltoluol, Polystyrol-co-vinyltoluol, Polystyrol-co-acrylnitril, Polystyrol-co-butadien-co-acrylnitril; Polykondensate, beispielsweise Polyester, wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat; Polyamide, wie Polycaprolactam, Polylaurinlactam und das Polykondensat aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure; Polyetherblockamide, z.B. aus Laurinlactam und Polyethylenglykol mit durchschnittlich 8, 12,  
25 oder 16 Ethylenoxygruppen; weiterhin Polyurethane, Polyether, Polycarbonate, Polysulfone, Polyetherketone, Polyesteramide und -imide, Polyacrylnitril, Polyacrylate und -methacrylate, Silikone. Auch Blends aus zwei oder mehr Polymeren oder Copolymeren lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren an der Oberfläche modifizieren, ebenso wie Kombinationen aus verschiedenen Polymeren, die durch Verkleben, Verschweißen oder Zusammenschelzen  
30 miteinander verbunden sind, einschließlich der Übergangsstellen.

### Inhärent mikrobizide Polymere

Für das Verfahren eignen sich die verschiedenartigsten Polymere mit inhärent mikrobiziden Eigenschaften. Dazu gehören neben Polymerverbindungen mit Stickstoffgruppen, insbesondere quartären Stickstoffgruppen, vor allem die in den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 beanspruchten Polymere und Copolymere von tert.-  
 5 Butylaminoethylmethacrylat.

Das antimikrobielle Polymer kann Stickstoffgruppen, insbesondere quartäre Stickstoffgruppen, oder Poly-tert.-Butylaminoethylmethacrylat enthalten. Es ist weiterhin möglich, Copolymere aus Stickstoffgruppen, insbesondere quaternäre Stickstoffgruppen enthaltenden Monomeren  
 10 und/oder tert.-Butylaminoethylmethacrylat und mindestens einem weiteren Vinylmonomeren im erfindungsgemäßen Verfahren als antimikrobielles Polymer einzusetzen. Als Vinylmonomere können Acrylate oder Methacrylate, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure,  
 15 Vinylacetat oder Vinylester eingesetzt werden. Die Stickstoffgruppen der antimikrobiellen Polymere bzw. zu deren Herstellung eingesetzte Monomere können primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Amine bzw. Stickstoffgruppen sein.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte antimikrobielle, stickstoffgruppenhaltige  
 20 Polymer kann aus mindestens einfach aliphatisch ungesättigten Monomeren der allgemeinen Formel



mit  $R^1$ : H, verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die  
 30 durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können,

$R^2, R^3, R^4$ : H, verzweigter, unverzweigter, oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die



durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  gleich oder verschieden sind,

X:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $CH_3SO_3^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CNO^-$ ,  $ClO^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$

5

und

a, b, c, d: jeweils 0 oder 1

aufgebaut werden.

Im Folgenden werden einige Monomere als Beispiele genannt, wobei durch entsprechende  
10 Wahl der Indices a, b, c und d primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre aminogruppenhaltige Monomere aufgebaut werden können.

Beispiele für primäre Stickstoffgruppen enthaltende Monomere sind 1-Amino-2-propen, N-6-Aminohexyl-2-propenamid, N-3-Aminopropylmethacrylamid-hydrochlorid, Methacrylsäure-2-  
15 aminoethylester-hydrochlorid und 3-Aminopropyl-vinylether.

Als Monomerbausteine mit sekundären Stickstoffgruppen eignen sich, neben den in den europäischen Anmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 beschriebenen sekundäraminofunktionalisierten Acryl- bzw. Methacrylsäureestern, alle aliphatisch  
20 ungesättigten Monomere, die zumindest eine sekundäre Aminofunktion besitzen, wie z.B. 3-Phenylmethyldiamino-2-butensäureethylester, 3-Ethylamino-2-butensäureethylester, 3-Methyldiamino-2-butensäureethylester, 3-Methyldiamino-1-phenyl-2-propen-1-on, 2-Methyl-N-4-methyldiamino-1-anthrachinoyl-acrylamid, N-9,10-Dihydro-4-(4-methylphenyldiamino)-9,10-dioxo-1-anthrachinyl-2-methyl-propenamid, 2-Hydroxy-3-(3-triethoxysilylpropyldiamino)-2-  
25 propensäurepropylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyl)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 3-Phenylamino-3-methyl-2-butensäure-ethylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyloxy)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 2-Acrylamido-2-methoxyessigsäuremethylester, 2-Acetamidoacrylsäuremethylester, Acrylsäure-tert.-butylamid, 2-Hydroxy-N-2-propenyl-benzamid, N-Methyl-2-propenamid.

30

Als tertiäre Stickstoffgruppen enthaltende Monomere können z.B. Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-

dimethylaminopropylamid, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester eingesetzt werden.

- 5 Beispiele für quaternäre Stickstoffgruppen enthaltende Monomere sind z.B. 2-Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniummethosulfat, 3-Methacryloylaminopropyl-trimethylammoniumchlorid, N,N,N-trimethyl-3-(2-methyl-1-oxo-2-propenylamino)-1-propanammoniumchlorid; N,N,N-triethyl-2-(1-oxo-2-propenylamino)-ethanammoniumchlorid, N,N,N-trimethyl-ethenammoniumbromid.

10

Die aus diesen Monomeren hergestellten erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren sollten einerseits eine ausreichend hohe Molmasse mit einer ausreichend hohen Anzahl von Aminofunktionen enthalten, andererseits bezüglich Löslichkeit und/oder Schmelzpunkt noch gut handhabbar sein. Polymere mit mehr als 35 Monomereinheiten oder einem Molgewicht  
15 über 3000 g/mol sind in der Regel für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

#### Vorbehandlung der Substratoberflächen

Die Aufbringung bzw. Physisorption des antimikrobiellen Polymers auf das Polymersubstrat kann durch Auftragen einer Lösung des Polymers erfolgen. Diese Lösung besteht im  
20 allgemeinen aus 0,1 bis 80 Gew.-%, vorteilhaft 0,5 bis 50 Gew.-%, des inhärent mikrobiziden bzw. antimikrobiellen Polymers in einem geeigneten Lösemittel. Die Wahl des Lösemittels richtet sich u.a. nach der Löslichkeit der Komponenten ineinander und der chemischen Natur des Substrates. Dabei ist es durchaus von Vorteil, wenn die Lösung das Polymersubstrat moderat anquellen kann, um eine noch intensivere Verbindung aus Polymersubstrat und  
25 inhärent mikrobizidem Polymer zu erhalten. Auch die Zugabe weiterer Komponenten, wie z. B. Monomere oder Radikalstarter, kann im Einzelfall zu einer weiter verbesserten Anbindung führen.

Die optimalen Kombinationen von Substratpolymer, Lösemittelsystem und inhärent  
30 mikrobizidem Polymer lassen sich durch orientierende Versuche unschwer ermitteln. Beispielsweise ist Ethanol in Verbindung mit Poly-tert.-Butylaminoethylmethacrylat gut für die Beschichtung von Polyurethansubstraten geeignet.

Falls es sich bei dem aufzubringenden inhärent mikrobiziden Polymer um einen unzersetzt schmelzbaren Thermoplasten handelt, kann die Aufbringung bzw. Physisorption auf dem Polymersubstrat auch durch Auftragung einer Schmelze dieses Polymers erfolgen.

- 5 Die Behandlung des Polymersubstrats mit dem im Lösemittelsystem gelösten inhärent mikrobiziden Polymer kann so erfolgen, daß die Oberfläche des Polymersubstrats leicht quillt. Die Behandlungsdauer hängt von der jeweiligen Kombination von Polymersubstrat, inhärent mikrobizidem Polymer und Lösemittelsystem sowie von der Temperatur ab. Sie braucht nur 1 bis 60 Sekunden zu betragen und beträgt vorteilhaft 1 bis 30 Sekunden. Die optimalen
- 10 Temperaturen und Behandlungszeiten lassen sich unschwer durch orientierende Versuche ermitteln; typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen aufgezeigt. Vorzugsweise erfolgt die Behandlung des Polymersubstrats mit dem im Lösemittelsystem gelösten inhärent mikrobiziden Polymer bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt bei Temperaturen von  $0^{\circ}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  und insbesondere bei  $10^{\circ}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$ .

15

Lösungen aus oder mit dem inhärent mikrobiziden Polymer können durch übliche Beschichtungsverfahren, wie Aufsprühen, Bestreichen oder Tauchen, auf das Polymersubstrat aufgebracht werden.

- 20 In vielen Fällen ist es zweckmäßig, vor der Immobilisierung an dem vorbehandelten Substrat anhaftendes Lösemittel zu entfernen. Dies kann z.B. durch kurzzeitiges Trocknen (zweckmäßig einige Sekunden bis zu etwa zehn Minuten) in einem geeigneten Trockenschrank geschehen.

25

### Immobilisierung

- Die auf die Physisorption des inhärent mikrobiziden Polymers folgende Immobilisierung kann durch Plasmabehandlung (RF- oder Mikrowellenplasma), Mikrowellenbestrahlung, UV-Strahlung,  $\gamma$ -Strahlung oder Coronabehandlung erfolgen. In den Beispielen wird exemplarisch
- 30 ein Plasmaverfahren beschrieben. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 3 bis 300 Sekunden. Die Expositionszeiten hängen u.a. von Zusammensetzung der Beschichtungsmischung ab. Man arbeitet im Allgemeinen mit RF-Plasmen (RF = radio

frequency) mit ca. 600 bis 1200 Watt Leistung bzw. Mikrowellenplasmen mit ca. 50 Watt Leistung.

#### **Optionale Nachbehandlung**

- 5 Nach der Plasmabehandlung kann man etwaige unerwünschte Lösemittelreste oder Restmonomere durch Extraktion mit einem Lösemittel, wie z.B. Wasser, entfernen. Weiterhin lassen sich eingeführte Gruppen in üblicher Weise ganz oder teilweise in Derivate überführen. So kann man Carboxylgruppen zu Carboxylatgruppen neutralisieren, Carbonestergruppen zu Hydroxyl- oder Carbonsäuregruppen sowie Carbonamid- oder Nitrilgruppen zu
- 10 Carboxylgruppen verseifen. Weitere Derivatisierungen von erfindungsgemäß modifizierten Polymersubstraten können nach allgemeinen Verfahren (H. Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988, S. 260 ff) vorgenommen werden.

#### **15 Verwendung der modifizierten Polymersubstrate**

- Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung von erfindungsgemäß modifizierten Polymersubstraten zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen, insbesondere medizintechnische Artikel, und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen
- 20 bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die erfindungsgemäß modifizierte Oberflächen aufweisen, vorzugsweise mit quartären Stickstoffgruppen oder, wie im Fall des Poly-tert.-Butylaminoethylmethacrylates und seiner Copolymere, als mikrobizid wirksam
- 25 bekannte Amingruppen.

- Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen,
- 30 Komponenten von Tierkäfigen – und behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten oder Kontaktlinsen.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Beschichtungen können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Als Verwendungsbeispiele für nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mikrobizid beschichtete Polymersubstrate bzw. Oberflächen  
5 seien insbesondere Beschichtungen in den folgenden Bereichen genannt:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- 10 - Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen,  
15 Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

20

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen und die Hygieneerzeugnisse als solche. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise  
25 Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln.

30 Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

Beispiel 1:

90 ml tert-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einen Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,74 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das  
5 Gemisch wird auf 70° C erhitzt und bei 48 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 Liter Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 250 ml Cyclohexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

10

Beispiel 2:

2 g Poly-tert.-Butylaminoethylmethacrylat aus Beispiel 1 werden in 8 ml Ethanol gelöst. Diese Lösung wird in ein verschließbares Reagenzglas gefüllt.

15 Ein Polyurethanschlauch (3 mm Durchmesser, 5 cm Länge) wird an beiden Enden mit einer Gasflamme zugeschmolzen. Die Auftragung des Polymers auf den Schlauch erfolgt durch Eintauchen des Schlauches in das mit der Lösung gefüllte Reagenzglas bei 22° C für 20 Sekunden. Der vorbehandelte Schlauch wird mit seinen Enden so auf Befestigungsblöcke aus Stahl gelegt, daß der Schlauch nur am Anfangs- und Endpunkt aufliegt. Der Schlauch wird für  
20 2 Minuten im Trockenschrank bei 50° C getrocknet und anschließend in die Plasmakammer gegeben. Die Plasmakammer wird verschlossen und es wird ein Vakuum angelgt. Danach wird ein Argonstrom von 0,3 l/min eingestellt, die Plasmaleistung auf 600 Watt einreguliert und der Schlauch für die Dauer von 30 Sekunden plasmabehandelt.

25 Nach Beendigung der Behandlung wird der Schlauch entnommen und für zwei Stunden bei 40° C getrocknet.

Beispiel 3:

Ein Schlauch aus Beispiel 2 wird in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus  
30 aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 4:

Ein Schlauch aus Beispiel 2 wird in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf  
5 dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

Beispiel 5:

90 ml 2-Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniumchlorid (Fa. Aldrich) und 180 ml entmineralisiertes Wasser werden in einen Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom  
10 auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,4 g Natriumperoxodisulfat gelöst in 15 ml entmineralisiertem Wasser unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und bei 48 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 50 ml einer äquimolaren  
15 Ethanol/Wasser-Lösung gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 6:

20 2 g Poly-2-Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniumchlorid aus Beispiel 5 werden in 15 ml entmineralisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wird in ein verschließbares Reagenzglas gefüllt.

Ein Polyurethanschlauch (3 mm Durchmesser, 5 cm Länge) wird an beiden Enden mit einer  
25 Gasflamme zugeschmolzen. Die Auftragung des Polymers auf den Schlauch erfolgt durch Eintauchen des Schlauches in das mit der Lösung gefüllte Reagenzglas bei 22° C für 20 Sekunden. Der vorbehandelte Schlauch wird mit seinen Enden so auf Befestigungsblöcke aus Stahl gelegt, daß der Schlauch nur am Anfangs- und Endpunkt aufliegt. Der Schlauch wird für  
30 2 Minuten im Trockenschrank bei 70° C getrocknet und anschließend in die Plasmakammer gegeben. Die Plasmakammer wird verschlossen und es wird ein Vakuum angelegt. Danach wird ein Argonstrom von 0,3 l/min eingestellt, die Plasmaleistung auf 600 Watt einreguliert und der Schlauch für die Dauer von 30 Sekunden plasmabehandelt.

Nach Beendigung der Behandlung wird der Schlauch entnommen und für zwei Stunden bei 40° C getrocknet.

5 Beispiel 7:

Ein Schlauch aus Beispiel 6 wird in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

10

Beispiel 8:

Ein Schlauch aus Beispiel 6 wird in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der  
15 Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

Zusätzlich zur oben beschriebenen mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Zellen von *Pseudomonas aeruginosa* und *Staphylococcus aureus* zeigten alle Proben ebenfalls eine  
20 mikrobizide Wirkung gegenüber Zellen von *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Rhizopus oryzae*, *Candida tropicalis* und *Tetrahymena pyriformis*.



## Patentansprüche:

1. Verfahren zur antimikrobiellen Beschichtung von Polymersubstraten,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß ein antimikrobielles Polymer auf einem Polymersubstrat immobilisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das antimikrobielle Polymer zunächst auf einem Polymersubstrat physisorbiert und  
10 anschließend immobilisiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Physisorption durch Auftragen einer Lösung oder einer Schmelze des  
15 antimikrobiellen Polymers auf das Polymersubstrat erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Immobilisierung durch RF-Plasma, Mikrowellenplasma,  $\gamma$ -Strahlung oder UV-  
20 Strahlung erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das antimikrobielle Polymer Stickstoffgruppen enthält.  
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das antimikrobielle Polymer quartäre Stickstoffgruppen enthält.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das antimikrobielle Polymer Poly-tert.butylaminoethylmethacrylat enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das antimikrobielle Polymer ein Copolymer eines Stickstoffgruppen enthaltenden  
Monomeren und mindestens eines weiteren Vinylmonomeren ist.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das antimikrobielle Polymer ein Copolymer eines quartäre Stickstoffgruppen  
enthaltenden Monomers und mindestens eines weiteren Vinylmonomeren ist.

10

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das antimikrobielle Polymer ein Copolymer von tert.-Butylaminoethylmethacrylat und  
mindestens einem weiteren Vinylmonomeren ist.

15

11. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 hergestellten antimikrobiellen  
Beschichtungen zur Herstellung von Hygieneartikeln.

12. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 hergestellten antimikrobiellen  
Beschichtungen zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln.

20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/02798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A01N37/44 A01N37/12 C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A01N C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 891 708 A (PROCTER & GAMBLE) 20 January 1999 (1999-01-20) page 7, line 29-41	1
X	GB 973 294 A (MORTON SALT COMPANY) 21 October 1964 (1964-10-21) page 2, line 56-61; claims 1,3	1,5-7
X	US 5 100 689 A (KUMAR G SUDESH ET AL) 31 March 1992 (1992-03-31) column 10, line 53 -column 11, line 4	1
X	EP 0 893 164 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 27 January 1999 (1999-01-27) page 2, line 1-10 page 5, line 54 -page 6, line 36 page 8, line 30-41	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2000

Date of mailing of the international search report

08/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ii. national Application No

PCT/EP 00/02798

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0891708 A	20-01-1999	AU 8406998 A EP 1014786 A WO 9903344 A	10-02-1999 05-07-2000 28-01-1999
GB 973294 A		BE 613054 A DE 1519229 A FR 1318024 A NL 127533 C NL 274170 A SE 316855 B	19-02-1970 10-05-1963   03-11-1969
US 5100689 A	31-03-1992	US 4961954 A WO 9518840 A US 4806382 A CA 2052831 A,C EP 0551309 A EP 0782864 A JP 2566548 B JP 6502781 T WO 9205695 A US 5290548 A US 5108776 A US 5130160 A US 5094876 A AU 594233 B AU 1327488 A CA 2052836 A,C DE 3875364 A EP 0286433 A EP 0551383 A JP 2707497 B JP 64002644 A JP 6502782 T JP 9506665 T US 5350573 A WO 9205694 A US 5080893 A US 5140016 A AT 81593 T DE 3875364 T	09-10-1990 13-07-1995 21-02-1989 06-04-1992 21-07-1993 09-07-1997 25-12-1996 31-03-1994 16-04-1992 01-03-1994 28-04-1992 14-07-1992 10-03-1992 01-03-1990 13-10-1988 06-04-1992 26-11-1992 12-10-1988 21-07-1993 28-01-1998 06-01-1989 31-03-1994 30-06-1997 27-09-1994 16-04-1992 14-01-1992 18-08-1992 15-11-1992 11-03-1993
EP 0893164 A	27-01-1999	DE 19809054 A CA 2241483 A JP 11080394 A NO 983012 A	07-01-1999 28-12-1998 26-03-1999 29-12-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02798

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A01N37/44 A01N37/12 C08J7/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A01N C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	EP 0 891 708 A (PROCTER & GAMBLE) 20. Januar 1999 (1999-01-20) Seite 7, Zeile 29-41 ---	1
X	GB 973 294 A (MORTON SALT COMPANY) 21. Oktober 1964 (1964-10-21) Seite 2, Zeile 56-61; Ansprüche 1,3 ---	1,5-7
X	US 5 100 689 A (KUMAR G SUDESH ET AL) 31. März 1992 (1992-03-31) Spalte 10, Zeile 53 -Spalte 11, Zeile 4 ---	1
X	EP 0 893 164 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 27. Januar 1999 (1999-01-27) Seite 2, Zeile 1-10 Seite 5, Zeile 54 -Seite 6, Zeile 36 Seite 8, Zeile 30-41 -----	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02798

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0891708 A	20-01-1999	AU 8406998 A EP 1014786 A WO 9903344 A	10-02-1999 05-07-2000 28-01-1999
GB 973294 A		BE 613054 A DE 1519229 A FR 1318024 A NL 127533 C NL 274170 A SE 316855 B	19-02-1970 10-05-1963   03-11-1969
US 5100689 A	31-03-1992	US 4961954 A WO 9518840 A US 4806382 A CA 2052831 A,C EP 0551309 A EP 0782864 A JP 2566548 B JP 6502781 T WO 9205695 A US 5290548 A US 5108776 A US 5130160 A US 5094876 A AU 594233 B AU 1327488 A CA 2052836 A,C DE 3875364 A EP 0286433 A EP 0551383 A JP 2707497 B JP 64002644 A JP 6502782 T JP 9506665 T US 5350573 A WO 9205694 A US 5080893 A US 5140016 A AT 81593 T DE 3875364 T	09-10-1990 13-07-1995 21-02-1989 06-04-1992 21-07-1993 09-07-1997 25-12-1996 31-03-1994 16-04-1992 01-03-1994 28-04-1992 14-07-1992 10-03-1992 01-03-1990 13-10-1988 06-04-1992 26-11-1992 12-10-1988 21-07-1993 28-01-1998 06-01-1989 31-03-1994 30-06-1997 27-09-1994 16-04-1992 14-01-1992 18-08-1992 15-11-1992 11-03-1993
EP 0893164 A	27-01-1999	DE 19809054 A CA 2241483 A JP 11080394 A NO 983012 A	07-01-1999 28-12-1998 26-03-1999 29-12-1998